

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-321974

(43)公開日 平成6年(1994)11月22日

(51) Int.Cl.
 C 07 F 9/6574
 C 08 K 5/527
 // C 09 K 21/12

識別記号 庁内整理番号
 Z 9155-4H
 KCB

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 8 O.L. (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平6-44364
 (22)出願日 平成6年(1994)3月15日
 (31)優先権主張番号 特願平5-56107
 (32)優先日 平5(1993)3月16日
 (33)優先権主張国 日本 (JP)

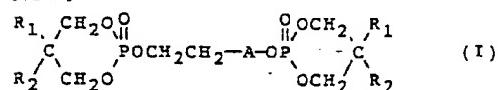
(71)出願人 000149561
 大八化学工業株式会社
 大阪府東大阪市長堂3丁目6番1号
 (72)発明者 德安範昭
 大阪府東大阪市長堂3丁目6番1号 大八
 化学工業株式会社内
 (72)発明者 小野起司
 大阪府東大阪市長堂3丁目6番1号 大八
 化学工業株式会社内
 (72)発明者 龟田勝美
 大阪府東大阪市長堂3丁目6番1号 大八
 化学工業株式会社内
 (74)代理人 弁理士 野河信太郎

(54)【発明の名称】有機リン化合物およびそれを含有する難燃性組成物

(57)【要約】

【構成】式(I)：

【化1】

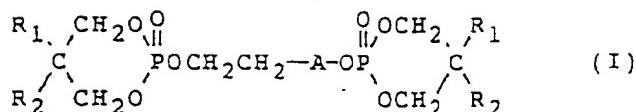


で表わされる有機リン化合物、および上記有機リン化合物と樹脂とを含有する難燃性樹脂組成物。上記難燃性樹脂組成物は、樹脂100重量部に対して有機リン化合物(I)を0.1~100重量部含有する。

【効果】この発明の有機リン化合物はハロゲンを含まず、優れた耐熱性および難燃効果を有し、加工時においても樹脂の劣化および着色が起こらず、樹脂の物性を低下させることが極めて少ない。また、この発明の難燃性樹脂組成物は、燃焼したときに溶融した樹脂の滴下が生じることのない成形品を形成し得る。

〔特許請求の範囲〕

〔請求項1〕 式(I)



〔式中、R₁およびR₂は、同一または異なって、C₁..直鎖または分枝鎖状のアルキル基または置換されていてもよいC₁..アリール基、Aは結合手、アルキレン基または-(OCH₂CH₂)_n-基(nは1~5の整数)を示す〕で表わされる有機リン化合物。

〔請求項2〕 式(I)の定義中、R₁およびR₂がメチル基であり、Aが結合手である請求項1記載の有機リン化合物。

〔請求項3〕 式(I)の定義中、R₁およびR₂がメチル基であり、Aが-OCH₂CH₂-基である請求項1記載の有機リン化合物。

〔請求項4〕 式(I)の定義中、R₁およびR₂がメチル基であり、Aが-CH₂CH₂-基である請求項1記載の有機リン化合物。

〔請求項5〕 請求項1記載の有機リン化合物と樹脂とからなる難燃性樹脂組成物。

〔請求項6〕 樹脂が、熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂である請求項5記載の難燃性樹脂組成物。

〔請求項7〕 有機リン化合物の含有量が、樹脂100重量部に対して0.1~100重量部である請求項5または6に記載の難燃性樹脂組成物。

〔請求項8〕 有機リン化合物の含有量が、樹脂100重量部に対して5~50重量部である請求項7記載の難燃性樹脂組成物。

〔発明の詳細な説明〕

〔0001〕

〔産業上の利用分野〕 この発明は新規な非ハロゲン系有機リン化合物、および該化合物を難燃剤として含有する難燃性、耐熱性に優れた難燃性樹脂組成物に関する。

〔0002〕

〔従来の技術および発明が解決しようとする課題〕 ポリプロピレン、ポリスチレンおよびアクリロニトリルバタジエンースチレン(A B S)樹脂などの熱可塑性樹脂；およびポリウレタンおよびフェノール樹脂などの熱硬化性樹脂のような有機重合体は、比較的安価に得られ、かつ成形が容易であるなどの優れた特性を有するため、電子部品や自動車部品をはじめ生活用品全般にわたり広く使用されている。しかしながら、これらの有機重合体は易燃性であるため、ひとたび火災が発生すると簡単に燃焼・消失するという問題がある。ケーブルの火災などは特に社会に大きな影響を与える。そこで今日は、電気製品、自動車内装品および繊維製品などのこれらの有機重合体の利用分野の一部では、法律で難燃化が

* [化1]

*



義務づけられている。例えば、米国の電気製品におけるUL規格、自動車関係におけるM V S S - 3 0 2 の難燃規制が知られている。

〔0003〕 有機重合体に難燃性を付与するためには、樹脂成形品の調製時に難燃剤を添加する方法が採用されている。添加される難燃剤としては無機化合物、有機リン化合物、有機ハロゲン化合物、ハロゲン含有有機リン化合物などがある。上記化合物のなかで、有機ハロゲン化合物およびハロゲン含有有機リン化合物が優れた難燃効果を発揮する。しかしながら、これらのハロゲンを含有する化合物には、樹脂成形時に熱分解してハロゲン化水素を発生して金型を腐食させたり、樹脂自身を劣化させたりあるいは着色させるという問題がある。さらには、ハロゲンを含有する化合物には、作業環境を悪化させるという問題や、火災などによる燃焼に際して人体に有害なハロゲン化水素などの有毒ガスを発生するという問題もある。

〔0004〕 ハロゲンを含まない難燃剤としては、水酸化マグネシウムなどの無機系の化合物がある。しかしながら、これらの無機系の化合物は難燃効果が著しく低く、充分な効果を得るために多量に添加する必要があり、それによって樹脂本来の物性が損なわれるという欠点がある。

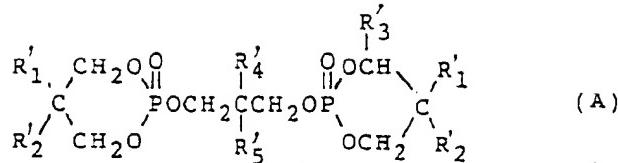
〔0005〕 ハロゲンを含まず、比較的良好な難燃効果が得られる難燃剤として、ハロゲンを含有しない有機リン化合物が汎用されている。例えば、代表的な有機リン化合物であるトリフェニルホスフェート(T P P)、トリクロレジルホスフェート(T C P)およびクロレジルジフェニルホスフェート(C D P)などの芳香族系リン化合物が、フェノール樹脂、エポキシ樹脂およびポリウレタン樹脂などの各種のエンジニアリングプラスチックスの難燃剤として使用されている。しかしながら、トリフェニルホスフェートなどは、リン含有率が低いために樹脂に充分な難燃性を付与することは難しく、通常ハロゲン系の難燃剤と併用して用いられている。また、トリフェニルホスフェートなどは、単独で使用する場合には多量に配合する必要があり、それによって樹脂の諸物性が低下し、樹脂の着色および劣化が起こりやすくなるという問題がある。

〔0006〕 また、ポリオレフィン、ポリプロピレン、ポリスチレン、A B Sおよびポリウレタンなどの樹脂に用いられる難燃剤として、式(A)：

〔化2〕

3

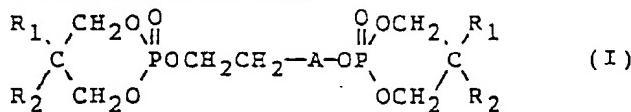
4



で表わされる化合物が、ドイツ特許第3004184C2号に記載されている。しかしながら、この化合物は、リンの含有率が低いために満足する難燃性を得るには多量に配合する必要があり、それによって樹脂の物性を低下させるという欠点がある。また、上記式(A)において、R₁～R₆のすべてがメチル基である化合物の場合には、耐熱性が悪く、そのために成形時に樹脂の着色および劣化が起こるという欠点がある。

〔0007〕近年では、エンジニアリングプラスチックスおよびスーパーインジニアリングプラスチックスなどの高機能プラスチックスの開発が進んでいる。これらのプラスチックスは樹脂成形温度が高いため、使用する難燃剤も高い耐熱性が必要である。難燃剤の耐熱性を向上させる方法としては、通常の酸化防止剤（ヒンダードフェノール系化合物、硫黄系化合物およびアミン化合物など）を難燃剤と併用して樹脂に添加する方法がある。しかししながら、このような酸化防止剤を、例えば上記有機リン化合物（A）と共に樹脂に添加したときにも、200°Cまたはそれ以上の温度では樹脂の着色は避けられない。

〔0008〕この発明は、上記のような先行技術の欠点を解決するものであり、その目的とするところは、各種*



〔式中、R₁およびR₂は、同一または異なって、C₁₋₆直鎖または分枝鎖状のアルキル基または置換されていてもよいC₁₋₆アリール基、Aは結合手、アルキレン基または-(OCH₂CH₂)_n-基(nは1~5の整数)を示す〕で表わされる有機リン化合物(以後、化合物(I)と略称する)、および上記化合物(I)と樹脂とからなる難燃性樹脂組成物が提供される。

〔0011〕上記式(Ⅰ)中、R₁およびR₂で示される「C₁～直鎖または分枝鎖状のアルキル基」の例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ベンチル、イソベンチル、ヘキシリル、2-エチルヘキシリル、n-オクチルおよびイソオクチル基などが挙げられ、それらのなかで、特にメチルまたはエチル基が好ましい。上記式(Ⅰ)中、R₁およびR₂で示される「置換されていてもよいC₆～アリール基」におけるアリール基の例としては、フェニルおよびナフチル基などが挙げられ、それらのなかで、特にフェニル基が好ましい。これらのアリール基は、1～3個のC₁～

- * 樹脂に優れた難燃性を付与し得る難燃剤として使用することが可能であり、耐熱性に優れ、かつ樹脂と混合して成形加工を行うときにハロゲンを含まないために該樹脂を劣化させたり腐食させることがないという良好な特性を有する新規化合物を提供することにある。さらに、この発明の他の目的は、上記化合物と樹脂とを含有し、耐熱性および難燃性に優れ、その難燃性を持続的に有しがつ燃焼したときに、溶融した樹脂の滴下（ドリッピング）が生じることのない成形品を形成し得る難燃性樹脂組成物を提供することにある。

[0009]

【課題を解決するための手段】この発明者らは、上記問題点を鑑み鋭意研究を重ねた結果、耐熱性に優れ、樹脂の劣化、腐食および着色を起こすことがなく、樹脂に優れた難燃性を付与し、かつ非ハロゲン系であるためにハロゲン化水素等の発生がなく、人体に対する悪影響および金型の劣化を起こすことがない成形品を形成し得る有機リン化合物を見いだし、この発明を完成するに至った。すなわち、この発明によれば、式（Ⅰ）：

[0010]

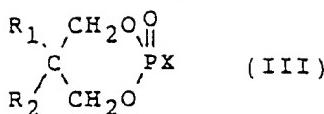
【化3】

～、アルキル基で置換されていてもよく、そのような置換基の例には、メチル、エチルおよびプロピル基などがある。置換されたアリール基の好みい例は、クレジルおよびキシリルである。上記式(I)中、Aで示される「アルキレン基」にはC₁～の低級アルキレン基が含まれ、その例としては、-CH₂-、-CH₂CH₂-および-CH₂CH₂CH₂-基などが挙げられる。それらのなかで、特に-CH₂CH₂-基が好みい。また、上記式(I)中、Aで示される「-(OCH₂CH₂)_n-基」の例としては、-OCH₂CH₂-基(n=1)および-OCH₂CH₂OCH₂CH₂-基(n=2)などが挙げられる。それらのなかで、特に-OCH₂CH₂-基が好みい。

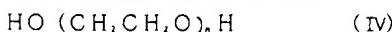
〔0012〕この発明の化合物（I）は、式（III）：

[0013]

〔代4〕



〔式中、R₁およびR₂は式(I)の定義と同じ、Xはハロゲン原子を示す〕で表わされる化合物〔以後、化合物(III)と略称する〕に、式(IV)：



〔式中、nは式(I)の定義と同じ〕で表わされる化合物〔以後、化合物(IV)と略称する〕、または式(V)：



〔式中、mは2~8の整数を示す〕で表わされる化合物〔以後、化合物(V)と略称する〕を有機塩基の存在下、有機溶媒中で反応させることにより得ることができます。

〔0014〕この反応において、有機塩基は酸受容体として作用する。有機塩基の例としては、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ビリジンおよびジメチルアミノビリジン等が挙げられ、これらは2種以上を混合して用いてもよい。有機塩基の使用量は、化合物(IV)1モルに対して2~2.5モルが好ましく、2.05~2.2モルがより好ましい。反応は有機溶媒中で行われ、使用的有機溶媒としては、ベンゼン、トルエン、ジクロロエタン、ジオキサンおよびアセトニトリルなどの不活性有機溶媒が好ましい。この反応において、化合物(II)の使用量は、化合物(IV)1モルに対して2~2.5モルが好ましく、2~2.1モルがより好ましい。反応は25~80°C、好ましくは30~70°Cで行われ、反応時間は約2~10時間、好ましくは約5~7時間で行うのがよい。反応生成物は、公知の手段、例えば溶媒抽出、液性変換、塩析、晶出、再結晶などによって単離精製することができます。

〔0015〕上記の化合物(I)の製造方法において用いられる原料化合物(III)は、オキシハロゲン化リンとネオベンチルグリコールなどのジオール系化合物との反応によって得ることができる。また、化合物(IV)は、n=1のときはエチレングリコールである。n=2のときは、ジエチレングリコールである。その他の化合物(IV)の例としては、トリエチレングリコールおよびテトラエチレングリコールなどが挙げられる。さらに、化合物(V)は、m=2のときはエチレングリコールであり、m=3のときはプロピレングリコール、m=4のときはブチレングリコールである。

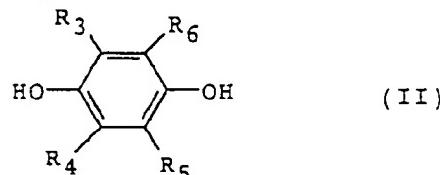
〔0016〕上記の化合物(I)の製造方法において、原料化合物(III)および(IV)の種類および使用量を適宜選択することにより、所望のリン含有率および分子量を有する有機リン化合物(I)が得られる。このようにして得られた有機リン化合物(I)は、その1種もしくは2種以上を混合して難燃剤として用いることができ

る。

〔0017〕この発明の難燃性樹脂組成物は、樹脂と上記有機リン化合物(I)とからなり、必要に応じて酸化防止剤および他の添加剤が含有される。この発明の難燃性樹脂組成物において必要に応じて加えられる酸化防止剤の例としては、式(II)：

〔0018〕

〔化5〕



〔式中、R₃、R₄、R₅およびR₆は同一または異なって、水素原子または炭1~14の直鎖または分枝鎖状のアルキル基を示す〕で表わされるハイドロキノン化合物および3価の有機リン化合物などが挙げられる。

〔0019〕上記ハイドロキノン化合物(II)の例としては、ハイドロキノン、2,5-ジ-tert-ブチルハイドロキノン、2,5-ジ-tert-アミルハイドロキノンおよびオクチルハイドロキノンなどが挙げられる。特に耐熱性に優れた好ましいハイドロキノン化合物は、2,5-ジ-tert-アミルハイドロキノンおよび2,5-ジ-tert-ブチルハイドロキノンである。

〔0020〕上記三価の有機リン化合物の例としては、トリフェニルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンタエリスリトールジホスファイトおよびテトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)4,4-ジフェニレンホスホナイトなどが挙げられる。

〔0021〕添加剤の例としては、例えばハロゲン系難燃剤、無機系難燃剤、充填剤および滑剤などが挙げられる。使用的有機リン化合物(I)の種類および量は、使用的樹脂および必要とされる難燃性の度合に応じて適宜決定される。有機リン化合物(I)は、通常樹脂100重量部に対して、0.1~100重量部、好ましくは5~50重量部の割合で用いられる。

〔0022〕樹脂、有機リン化合物(I)および必要に応じて上記酸化防止剤および他の添加剤を公知の方法により混練し、成形することにより、難燃性の成形品を得ることができる。その際、有機リン化合物(I)は、例えば樹脂を塊状重合により製造するときに仕込まれる単量体とともに添加されてもよく、樹脂の塊状重合の反応終期に添加されてもよい。また、樹脂の成形時に添加されてもよい。有機リン化合物(I)を上記のように添加することによって、得られる成形品に難燃性が付与される。

7

〔0023〕この発明において用いられる樹脂の例としては、熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂などが挙げられる。熱可塑性樹脂の例には、塩素化ポリエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、スチレン系樹脂、耐衝撃性ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ACS樹脂、AS樹脂、ABS樹脂、ポリフェニレンオキシド、ポリメチルメタクリレート、ポリアミド、ポリエステルおよびポリカーボネートなどがある。熱硬化性樹脂の例には、ポリウレタン、フェノール樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂および不飽和ポリエステルなどがある。上記樹脂は1種または2種以上を混合して用いてもよい。

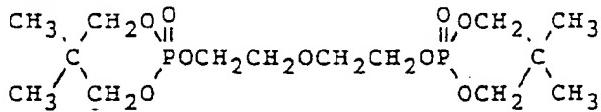
〔0024〕化合物(I)は、変性ポリフェニレンオキシド(PPO)、ポリスチレンまたはABS樹脂のような樹脂に対して用いる場合には、水酸化マグネシウムまたは三酸化アンチモンなどの無機系の難燃剤と併用して用いることができる。また、ポリウレタンフォームに対して用いる場合には、メラミンまたは尿素などの非ハロゲン系化合物と併用して用いることができる。

[0025]

【実施例】以下の実施例によりこの発明を説明するが、これらの実施例は、この発明の範囲を限定するものではない。以下の実施例においては、特に指示のない限り、部はすべて重量を基準とし、温度は全て摂氏で示される。

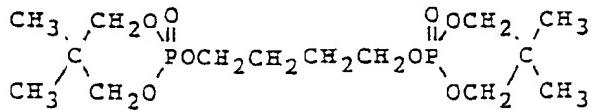
〔0026〕実施例1

4つ□フラスコに攪拌機、温度計および水スクラバーを連結したコンデンサーを取り付け、このフラスコにネオペンチルグリコール104部(1モル)およびトルエン100部を入れ、50℃にてオキシ塩化リン153.5部(1モル)を1時間かけて添加し、脱塩酸反応を4時間行い反応を完結させた。反応液にトルエン150gを*



〔0030〕実施例3

エチレングリコール31部に代えて1, 4-ブタンジオール45部を用いたこと以外は、実施例1と同様にして下記式の構造を有する白色粉末状結晶を得た。収量は16.4gで、收率は85%であった。(これを化合物3とする)。



〔0032〕

卷11

[表1]

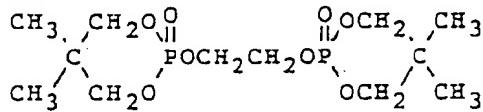
* 加え、20°Cでエレチングリコール31部(0.5モル)とジオキサン200部を加え、そしてトリエチルアミン11部とジメチルアミノビリジン0.5部の混合液を50°Cで約2時間滴下した。その後、80°Cまで昇温して5時間熟成し、反応を完結させた。目的物およびアミンの塩酸塩が析出するため、遠過により溶媒を除去し、次にメタノールにてアミンの塩酸塩を除去し、100°Cで減圧乾燥した。得られた結晶は白色の粉末状結晶であり、収量は155g、收率は87%であった。この結晶は下記式に示す構造を有している(これを化合物1とする)。

m p 164 ~ 166 °C

化合物 1 ($C_{11}H_{12}O_4P_4$) の元素分析の結果を表 1 に示す。また、NMR 測定結果を図 1 に示す。

[0027]

【化6】



【0028】実施例2

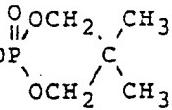
エチレングリコール31部に代えてジエチレングリコール51部を用いたこと以外は、実施例1と同様にして下記式の構造を有する白色粉末状結晶を得た。収量は161gで、収率は80%であった（これを化合物2とする）。

mp 116°C

化合物2 ($C_{11}H_{12}O_2P_2$) の元素分析の結果を表1に示す。また、NMR測定結果を図2に示す。

[0029]

【化7】



*mp 127 °C

化合物 3 ($C_{14}H_{18}O_3P_2$) の元素分析の結果を表 1 に示す。

[0031]

【化8】

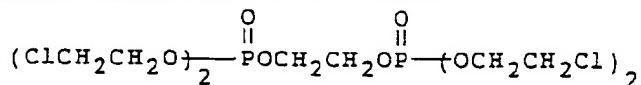
	吸率 (%)	融点 ℃	元素分析値							
			理論値(%)				実測値(%)			
			C	H	O	P	C	H	O	P
実施例1	87	165	40.22	6.70	35.75	17.32	39.86	6.61	37.12	17.76
実施例2	80	116	41.79	6.97	35.82	15.42	40.86	6.52	36.24	16.08
実施例3	85	127	43.52	7.25	33.16	16.06	42.29	7.08	35.82	16.62

なお、この発明の有機リン化合物は、副反応物を含有する場合もあるが、難燃剤として使用した場合に、耐熱性および難燃性に影響を及ぼすものではない。以下の実施例4～6では、上記有機リン化合物1、2および次に示す從来の難燃性化合物（難燃剤）の性能の評価を行つた。

化合物A（特開昭49-62424号公報記載の化合物）

【0033】

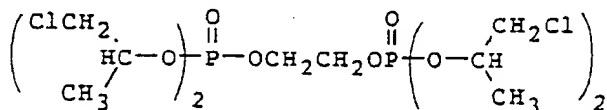
【化9】



化合物B

※【化10】

【0034】



化合物C

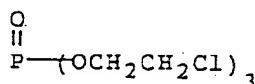
★化合物D

【0035】

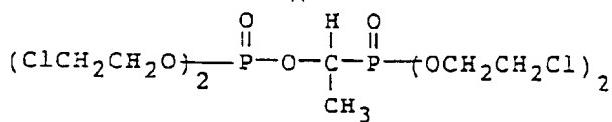
【0036】

【化11】

【化12】



★



化合物E

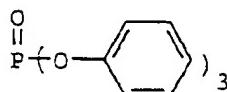
★化合物F

【0037】

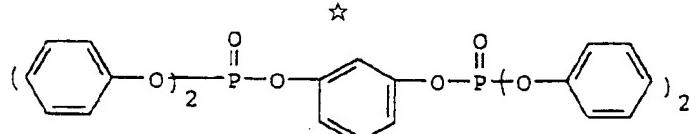
【0038】

【化13】

【化14】



40



★

【0039】実施例4

難燃性樹脂組成物の成分

ポリオール（三井東圧化学株式会社、商品名MN-3050 ONE）

イソシアネート（三井東庄化学株式会社、商品名TDI 80/20）

ポリオールシリコン油（日本ユニカ株式会社、商品名J-520）	1.2部
錫系触媒	0.25部
アミン系触媒	0.15部
水	4.5部
メチレンクロリド	3.0部
難燃性化合物	

(表1に示す所定量)

【0040】上記の各成分を用い、次のようにワンショット法により軟質ウレタン発泡体を製造した。まず、上記各成分のうちポリオール、シリコン油、触媒、メチレンクロリド、水および難燃性化合物を配合し、3000 rpmの回転数を持つ攪拌機で1分間攪拌して均一に混和した。次いで、イソシアネートを加えてさらに3000 rpmで5~7秒間攪拌後、内容物を断面が正方形のボール箱に手早く注いた。直ちに発泡が起り、数分後に最大の容積に達した。これをさらに30分間120°Cの炉内で硬化させた。得られた発泡体は白色軟質で連続気泡を有する発泡体であった。

* 【0041】上記の方法で得られた各種発泡体から試料を切り取り、MVS-S-302による燃焼試験を行った。さらに、新たな試料を電子レンジ(500W)で3分間処理し、次いで140°Cで2時間加熱処理した。このときの試験片の色の変化(スコーチの有無)を観察した。その結果を表2および表3に示す。表3の「スコーチ」の項において、○は色の変化がほとんど認められないことを、×は褐色に変化したことを示す。

【0042】

【表2】

*

難燃剤	(部)	平均燃焼距離 (mm)	(部)	平均燃焼距離 (mm)
化合物1	8	NB 32.0	10	NB 22.8
化合物2	8	NB 37.2	10	NB 26.6
化合物A	8	SE 39.6	10	NB 27.8
化合物B	8	-----	10	SE 75.0
化合物C	8	SE 76.0	10	SE 52.0
化合物D	8	NB 31.0	10	NB 21.6
なし	-	燃失		

NB: 燃焼しない

SE: 自己消炎

【表3】

難燃剤	部	スコーチ
化合物1	20	○
化合物2	20	○
化合物A	20	×
化合物B	20	○
化合物C	20	○
化合物D	20	×
なし		○

【0043】表2および表3から明らかのように、この発明の有機リン化合物は、従来のハロゲン系難燃性化合

物に比べて、より良好な難燃性を付与することができ、かつスコーチが全く認められない。上記のこの発明の有機リン化合物を80°Cの温度下で14日間保持しても、その難燃性付与効果には変化がなかった。

【0044】実施例5

40 耐衝撃性ポリスチレン/PPO樹脂(45/55)の混合物100重量部に、表4に記載の有機リン化合物10重量部を加え、10LのV型ブレンダーで約15分間均一にブレンドした。これを内径40mmの押出機でペレット化し、このペレットを用いて容量4オンスの成形機で所定の試験片を作成した。

【0045】これらの試験片の難燃性の評価をUL-94に規定された試験法に準じて行った。各々の有機リン化合物について5個の試験片を作製し、それぞれの試験片について着火から消炎までの時間を2回測定してその50 2回の合計時間を燃焼時間とし、5個の試験片の燃焼時

間の平均値を算出した。次いで、熱変形温度をASTM規格D648に準じて測定した。ジューシングについては成形品の表面を目視により観察した。それらの結果を*

*表4に示す。
【0046】
【表4】

	燃焼時間(秒)	熱変形温度(℃)	ジューシング
化合物1	35	95.2	なし
化合物2	39	94.3	なし
化合物E	消えない	81.5	あり
化合物F	45	86.0	若干あり

【0047】実施例6

ABS樹脂(セビアン-V、ダイセル化学社製)100重量部に、表5に記載の有機リン化合物10部、テトラブロモビスフェノールA5部およびSb, O, 2, 5部を加え、10LのV型プレンダーで約15分間均一にブレンドした。これを内径40mmの押出機でペレット化し、4オンスの成型機で所定の試験片に成型した。

【0048】これらの試験片の難燃性の評価をUL-94に規定された試験法に準じて行った。各々の有機リン※20

*化合物について5個の試験片を作製し、それぞれの試験片について着火から消炎までの時間を2回測定してその2回の合計時間を燃焼時間とし、5個の試験片の燃焼時間の平均値を算出した。次いで、熱変形温度をASTM規格D648に準じて測定した。ジューシングについては成形品の表面を目視により観察した。それらの結果を表5に示す。

【0049】
【表5】

	燃焼時間(秒)	熱変形温度(℃)	ジューシング
化合物1	7	92.0	なし
化合物2	11	86.9	なし
化合物E	20	75.3	あり
化合物F	14	80.2	若干あり

【0050】

【発明の効果】この発明の新規な有機リン化合物(I)は、各種樹脂と混合したときに該樹脂に優れた難燃性を付与することができる。有機リン化合物(I)は、低揮発性であり、耐熱性に優れ、成形加工時の熱分解による樹脂の着色および劣化がなく、さらに樹脂の物性を低下させることができて少ない。また、この発明の有機リン化合物(I)は、非ハロゲン系であるためにハロゲン化

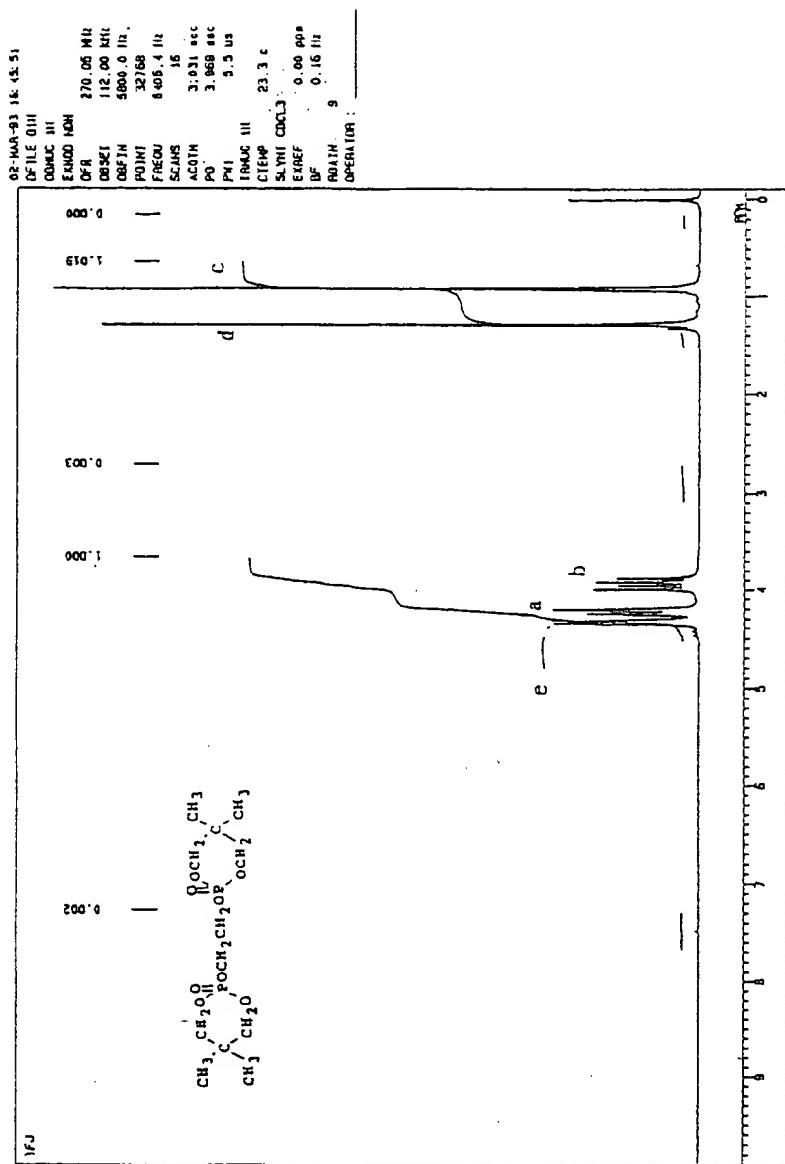
水素の発生がなく、人体に対して悪影響を及ぼすことがない。さらに、この発明による難燃性樹脂組成物を使用すれば、燃焼したときに溶融した樹脂の滴下(ドリッピング)を生じることがない成形品を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

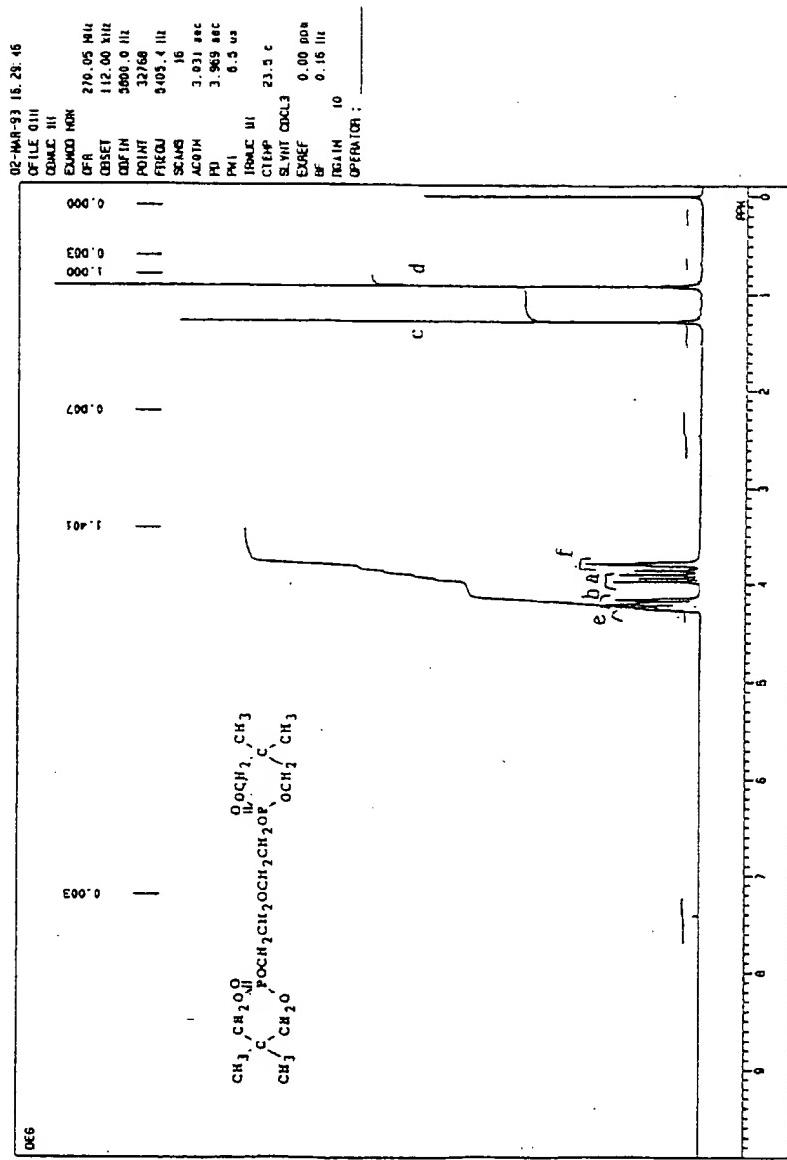
【図1】化合物1のNMRスペクトル図を示す。

【図2】化合物2のNMRスペクトル図を示す。

[図 1]



〔図2〕



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】平成10年(1998)12月15日

【公開番号】特開平6-321974

【公開日】平成6年(1994)11月22日

【年通号数】公開特許公報6-3220

【出願番号】特願平6-44364

【国際特許分類第6版】

C07F 9/6574

C08K 5/527 KCB

// C09K 21/12

[F1]

C07F 9/6574 Z

C08K 5/527 KCB

C09K 21/12

【手続補正書】

【提出日】平成9年6月19日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

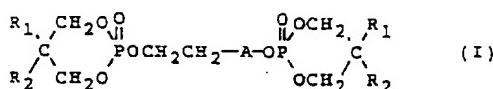
【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(I)

[化1]



〔式中、R₁およびR₂は、同一または異なって、C₁₋₁₁直鎖または分枝鎖状のアルキル基または置換されていてもよいC₁₋₁₁アリール基、Aは結合手、アルキレン基または-(OCH₂CH₂)_n-基(nは1~5の整数)を示す〕で表わされる有機リン化合物。

〔請求項2〕 式(I)の定義中、R₁およびR₂がメチル基であり、Aが結合手、-OCH₂CH₂-基または-CH₂CH₂-基である請求項1記載の有機リン化合物。

〔請求項3〕 請求項1記載の有機リン化合物と樹脂とからなる難燃性樹脂組成物。

〔請求項4〕 樹脂が、熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂である請求項3記載の難燃性樹脂組成物。

〔請求項5〕 有機リン化合物の含有量が、樹脂100重量部に対して0.1~100重量部である請求項3または4に記載の難燃性樹脂組成物。

〔請求項6〕 有機リン化合物の含有量が、樹脂100重量部に対して5~50重量部である請求項5記載の難燃性樹脂組成物。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

〔0011〕上記式(I)中、R₁およびR₂で示される「C₁₋₁₁直鎖または分枝鎖状のアルキル基」の例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ベンチル、インベンチル、ヘキシル、2-エチルヘキシル、n-オクチルおよびイソオクチル基などが挙げられ、それらのなかで、特にメチルまたはエチル基が好ましい。上記式(I)中、R₁およびR₂で示される「置換されていてもよいC₁₋₁₁アリール基」におけるアリール基の例としては、フェニルおよびナフチル基などが挙げられ、それらのなかで、特にフェニル基が好ましい。これらのアリール基は、1~3個のC₁₋₁₁アルキル基で置換されていてもよく、そのような置換基の例には、メチル、エチルおよびプロピル基などがある。置換されたアリール基の好ましい例は、クレジルおよびキシリル基である。上記式(I)中、Aで示される「アルキレン基」にはC₁₋₁₁の低級アルキレン基が含まれ、その例としては、-CH₂-、-CH₂CH₂-および-CH₂CH₂CH₂-基などが挙げられる。それらのなかで、特に-CH₂CH₂-基が好ましい。また、上記式(I)中、Aで示される「-(OCH₂CH₂)_n-基」の例としては、-OCH₂CH₂-基(n=1)および-OCH₂CH₂OCH₂CH₂-基(n=2)などが挙げられる。それらのなかで、特に-OCH₂CH₂-基が好ましい。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

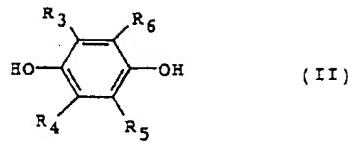
【補正方法】変更

〔補正内容〕

〔0018〕

〔化5〕

〔式中、R₁、R₄、R₅およびR₆は同一または異なって、水素原子またはC₁₋₁₁の直鎖または分枝鎖状のアルキル基を示す〕で表わされるハイドロキノン化合物および3価の有機リン化合物などが挙げられる。



(II)